


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07D 243/08, A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/38175</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1998 (03.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00986 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 1998 (20.02.98)  (30) Prioritätsdaten: 197 07 545.2          26. Februar 1997 (26.02.97)          DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Wuppertalstrasse 84 b, D-51381 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: NOVEL 1,4-DIAZACYCLOHEPTANE DERIVATIVES AND THEIR USE IN HAIR OXIDATION DYES		
(54) Bezeichnung: NEUE 1,4-DIAZACYCLOHEPTAN-DERIVATE UND DEREN VERWENDUNG IN OXIDATION-SHAARFÄRBEMITTELN		
<div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: right; margin-top: 10px;">(I)</div>		
(57) Abstract		
<p>1,4-diazacycloheptane derivatives of general formula (I), in which R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently represent hydrogen, a C<sub>1-4</sub> alkyl or hydroxyalkyl group or a C<sub>2-4</sub> dihydroxyalkyl group; X and Y independently represent hydrogen, chlorine, fluorine, a C<sub>1-4</sub> alkyl, hydroxyalkyl, aminoalkyl or alkoxy group, a C<sub>2-4</sub> dihydroxyalkyl group or an allyl group; and R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> independently represent hydrogen or a C<sub>1-4</sub> alkyl group. These derivatives form outstanding developer components for hair oxidation dyes.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>1,4-Diazacycloheptan-Derivate der allgemeinen Formel (I), in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, eignen sich hervorragend als Entwicklerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln.</p>		



# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



## NEUE 1,4-DIAZACYCLOHEPTAN-DERIVATE UND DEREN VERWENDUNG IN OXIDATIONSHAARFÄRBEMITTELN

Die Erfindung betrifft neue Diazacycloheptan-Derivate, deren Verwendung zum Färben von Keratinfasern sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.



Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxy-amido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-propan-2-ol.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-4-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwickler-Kombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise Kombinationen verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten eingesetzt. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Farbstoff-Komponenten.

...

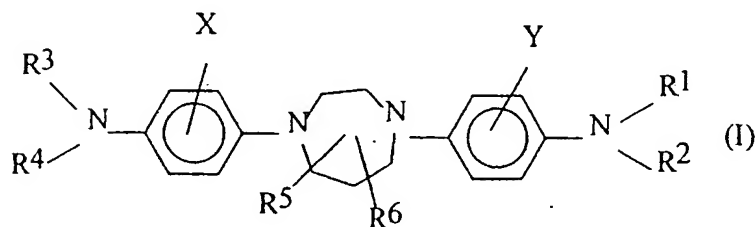


Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Komponenten zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte, bisher nicht bekannte 1,4-Diazacycloheptan-Derivate die an Entwicklerkomponenten gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklerkomponenten mit den meisten bekannten Kupplerkomponenten brillante Farbnuancen, insbesondere im Braun- und Blau-Bereich, erhalten, die außerordentlich licht- und waschecht sind. Weiterhin zeichnen sich die erzielten Färbungen durch außerordentliche Kaltwellechtheit und Wärmestabilität, sowie durch eine hervorragende Egalisierung aus.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher

1,4-Diazacycloheptan-Derivate der allgemeinen Formel (I),



in der

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe,
- X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und
- $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe.



Diese Verbindungen lassen sich mit bekannten organischen Synthesemethoden herstellen. Bezüglich der Einzelheiten wird ausdrücklich auf die im Beispielteil ausführlich dargestellten Synthesebeispiele verwiesen.

Besonders überraschend ist die hervorragende Eignung dieser Verbindungen als Entwickler-Komponente für Oxidationsfärbemittel auch deshalb, weil die analogen Piperidino-Verbindungen keine nennenswerten Entwickler-Eigenschaften aufweisen.

Da es sich bei allen erfindungsgemäßen Substanzen um Amino-Verbindungen handelt, lassen sich aus diesen in üblicher Weise die bekannten Säureadditionssalze herstellen. Alle Aussagen dieser Schrift und demgemäß der beanspruchte Schutzbereich beziehen sich daher sowohl auf die in freier Form vorliegenden 1,4-Diazacycloheptan-Derivate gemäß Formel (I) als auch auf deren wasserlösliche, physiologisch verträgliche Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate.

Als erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich die 1,4-Diazacycloheptan-Derivate gemäß Formel (I) erwiesen, bei denen beide Reste  $R^5$  und  $R^6$  am 1,4-Diazacycloheptan-Ring Wasserstoff sind.

Ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Verbindungen gemäß Formel (I), bei denen mindestens drei, insbesondere alle vier, Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für Wasserstoff stehen.

Schließlich haben sich auch diejenigen 1,4-Diazacycloheptan-Derivate gemäß Formel (I) als erfindungsgemäß besonders geeignet erwiesen, bei denen die beiden Substituenten X und Y an den beiden aromatischen Ringen unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe. Wasserstoff sowie Methylgruppen haben sich als ganz besonders vorteilhafte Gruppen X und Y erwiesen.

...



Besonders hervorragend im Sinne der Erfindung geeignete Substanzen sind

- N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan,
- N,N'-Bis(4-amino-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan und
- N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan.

Unter diesen Verbindungen sind wiederum N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan bevorzugt.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten 1,4-Diazacycloheptan-Derivate als Entwickler-Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schließlich Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, die als Entwickler-Komponente eines der vorgenannten 1,4-Diazacycloheptan-Derivate enthalten.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel enthalten die erfindungsgemäßen Entwickler-Komponenten und können gewünschtenfalls noch weitere Entwickler-Komponenten sowie Kuppler-Komponenten enthalten. Bezüglich der weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten wird auf die zu Beginn der Beschreibung aufgeführten Substanzen verwiesen, die bevorzugte weitere Farbstoffkomponenten darstellen.



Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluy-lendiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetra-aminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyri-midin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimi-din, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-amino-phenol, 2-Hydroxymethyl-4-amino-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacyclo-heptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N-(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z.B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Ganz besonders bevorzugte weitere Entwicklerkomponenten sind 2,4,5,6-Tetrami-nopyrimidin, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 3-Methyl-4-aminophenol, o-Aminophenol, 2-Aminomethyl- und 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-pro-pan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylre-sorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Me-thyl-4-chlor-5-amino-phenol, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, 3,4-Methylendi-oxypyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

...



Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Resorcin, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Methyl-resorcin, 2-Methyl-5(2-hydroxyethylamino)-phenol, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin.

Diese weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 3, insbesondere 1:1 bis 1:2, enthalten sein können.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitrotoluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen



Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indoline, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York,

...



Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoff-vorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),



- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykol-ether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykol-ethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C8-C22-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.



Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $\text{-COO}^{(-)}$ - oder  $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $\text{C}_{8-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $\text{-COOH-}$  oder  $\text{-SO}_3\text{H-}$ Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $\text{C}_{12-18}$ -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,



- C<sub>12-22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8-22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.



Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise



- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl--trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate. z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose. Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,

...



- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid

...



oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme zur Übertragung von Luftsauerstoff auf die Entwicklerkomponente oder zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.



## Beispiele

### 1. Synthesebeispiele

#### 1.1. Synthese von N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan · 4 HCl

##### 1. Stufe: N,N'-Bis(4-nitrophenyl)-1,4-diazacycloheptan

Eine Mischung, bestehend aus 22 g 1,4-Diazacycloheptan, 28,2 g p-Fluornitrobenzol und 300 ml Ethanol, wurde im Autoklaven 6 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Produkt fiel in Form gelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von > 310 °C an.

##### 2. Stufe: N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan · 4HCl

14,8 g des Produktes aus Stufe 1 wurden in 300 ml Ethanol/Wasser-Mischung (1:1) suspendiert. Danach wurde mit einem Wasserstoffdruck von 20 atm. unter Verwendung eines üblichen Katalysators (Palladium auf Kohle) bei einer Temperatur von 50°C hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt fiel in Form hell-violetter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 196 °C (Zers.) an.

#### 2.1. Synthese von N,N'-Bis(4-amino-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan·4HCl

##### 1. Stufe: N,N'-Bis(4-nitro-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan

Eine Mischung, bestehend aus 7,9 g 1,4-Diazacycloheptan, 24,1 g 2-Fluor-5-nitro-toluol und 300 ml Ethanol, wurde im Autoklaven 6 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Produkt fiel in Form gelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 154 °C an.

##### 2. Stufe: N,N'-Bis(4-amino-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan · 4 HCl



3,5 g des Produktes aus Stufe 1 wurden in 400 ml Ethanol suspendiert. Danach wurde mit einem Wasserstoffdruck von 5 atm. unter Verwendung eines üblichen Katalysators (Palladium auf Kohle) bei einer Temperatur von 50°C hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt fiel in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von ca. 220 °C (Zers.) an.

### 3.1. Synthese von N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan · 4 HCl

#### 1. Stufe: N,N'-Bis(4-nitro-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan

Eine Mischung, bestehend aus 16,6 g 1,4-Diazacycloheptan, 52 g 5-Fluor-2-nitro-toluol und 300 ml Ethanol, wurde im Autoklaven 6 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Produkt fiel in Form gelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 214 °C an.

#### 2. Stufe: N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan · 4 HCl

3,5 g des Produktes aus Stufe 1 wurden in 400 ml Ethanol suspendiert. Danach wurde mit einem Wasserstoffdruck von 5 atm. unter Verwendung eines üblichen Katalysators (Palladium auf Kohle) bei einer Temperatur von 50°C hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt fiel in Form beige-farbiger Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 182 °C (Zers.) an.

## 2. Ausfärbungen

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

Talgfettalkohol

17,0

...



Lorol <sup>®</sup> techn. <sup>1</sup>	4,0
Texapon <sup>®</sup> N 28 <sup>2</sup>	40,0
Dehyton <sup>®</sup> K <sup>3</sup>	25,0
Eumulgin <sup>®</sup> B 2 <sup>4</sup>	1,5
destilliertes Wasser	12,5

<sup>1</sup> C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (HENKEL)

<sup>2</sup> Natriumlauryl ethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

<sup>3</sup> Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel  
 $R-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^+(\text{CH}_2)_2 \text{CH}_2 \text{COO}^-$  (ca. 30 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)

<sup>4</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Cetareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

Cremebasis	50,0
Entwicklerkomponente	7,5 mmol *
Kupplerkomponente	7,5 mmol *
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Inhibitor)	1,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0
konz. Ammoniaklösung	ad pH 10
Wasser	ad 100

\* sofern nicht anders vermerkt



Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Für die Ausfärbungen wurden folgende Kuppler- und Entwickler-Komponenten verwendet:

#### Entwickler-Komponenten

- N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan (E1)
- N,N'-Bis(4-aminophenyl)-piperidin (E2) -Vergleichsbeispiel-
- N,N'-Bis(4-amino-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan (E3)
- N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan (E4)
- 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin (E5)
- 4-Amino-3-methylphenol (E6)
- 2-Aminomethyl-4-aminophenol (E7)
- p-Aminophenol (E8)
- 1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol (E9)
- 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin (E10)
- N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin (E11)
- p-Toluyldiamin (E12)
- 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol (E13).



## Kuppler-Komponenten

- 1-Naphthol (K1)
- Resorcin (K2)
- 2-Methyl-5-aminophenol (K3)
- 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan (K4)
- 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol (K5)
- 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol (K6)
- 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol (K7)
- 2-Amino-3-hydroxy-pyridin (K8)
- 4-Chlorresorcin (K9)
- 2,4-Diaminophenoxyethanol (K10)
- 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol (K11)
- 2,4-Dichlor-3-amino-phenol (K12)
- 3,4-Methylendioxy-phenol (K13)
- 2-Methyl-resorcin (K14)
- m-Aminophenol (K15)
- 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol (K16)
- 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin (K17)
- 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin (K18)
- 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol (K19)
- 2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)-toluol (K20)
- 1,7-Dihydroxynaphthalin (K21)
- 2,7-Dihydroxynaphthalin (K22).

Es wurden folgende Ausfärbungen gefunden:

Entwickler	Kuppler	Nuance des gefärbten Haares	Intensität
E1	K1	lasurblau	sehr intensiv
E2	K1	graumagenta	sehr schwach
E1	K2	dunkelbraun	intensiv

...



E2	K2	dunkelblond	schwach
E1	K3	dunkelviolett	intensiv
E2	K3	rotbraun	sehr schwach
E1	K4	schwarzblau	sehr intensiv
E2	K4	dunkelviolett	sehr schwach
E1	K5	dunkelviolett	sehr intensiv
E2	K5	violett	sehr schwach
E1	K7	dunkelviolett	intensiv
E1	K8	dunkelviolett	intensiv
E1	K9	graubraun	intensiv
E1	K10	schwarzblau	intensiv
E1	K11	tiefviolett	intensiv
E1	K12	schwarzblau	intensiv
E1	K13	graubraun	intensiv
E1	K14	dunkelbraun	intensiv
E1	K15	schwarzblau	intensiv
E1	K16	dunkelviolett	intensiv
E1	K17	graublau	intensiv
E1	K18	dunkelgrün	intensiv
E1	K19	schwarzblau	intensiv
E3	K1	mattrot	intensiv
E3	K5	graurot	intensiv
E4	K4	dunkelblau	intensiv
E4	K5	schwarzblau	intensiv
E4	K6	dunkeltürkis	intensiv
E1+E5 <sup>a</sup>	K4+K14 <sup>a</sup>	dunkelblau	intensiv
E1+E6 <sup>a</sup>	K8	rotbraun	intensiv
E1+E7 <sup>a</sup>	K3	photobraun	intensiv
E1+E8 <sup>a</sup>	K3	photobraun	intensiv
E1+E9 <sup>a</sup>	K3	dunkelviolett	intensiv

...



E1+E10 <sup>a</sup> K20	schwarzblau	intensiv
E1+E11 <sup>a</sup> K2+K15 <sup>a</sup>	blaugrau	intensiv
E1+E8 <sup>a</sup> K4+K9 <sup>a</sup>	marineblau	intensiv
E1+E10 <sup>a</sup> K11+K21 <sup>a</sup>	dunkelviolett	intensiv
E1+E12 <sup>a</sup> K18+K22 <sup>a</sup>	nordischblau	intensiv
E1+E6 <sup>a</sup>		
+E13 <sup>a</sup> K3 <sup>b</sup>	dunkelrubin	intensiv

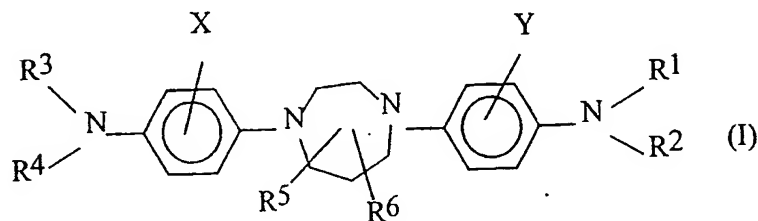
<sup>a</sup> jeweils 0,375 mmol

<sup>b</sup> 0,113 mmol



Patentansprüche

1. 1,4-Diazacycloheptan-Derivate der allgemeinen Formel (I),



in der

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe,
  - X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und
  - $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe.
2. 1,4-Diazacycloheptan-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beide Reste  $R^5$  und  $R^6$  für Wasserstoff stehen.
3. 1,4-Diazacycloheptan-Derivate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens drei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für Wasserstoff stehen.
4. 1,4-Diazacycloheptan-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-, insbesondere Methylgruppe.



5. 1,4-Diazacycloheptan-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan ausgewählt sind.
6. Verwendung von 1,4-Diazacycloheptan-Derivaten nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und deren wasserlöslichen Salzen als Entwickler-Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.
7. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, enthaltend Kuppler-Komponenten und Entwickler-Komponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwickler-Komponente ein 1,4-Diazacycloheptan-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
8. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kuppler-Komponente 1-Naphthol, Resorcin, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Methyl-resorcin, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin enthält.
9. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den 1,4-Diazacycloheptan-Derivaten mindestens eine weitere Entwickler-Komponente enthält.
10. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Entwickler-Komponente ausgewählt ist aus 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 3-Methyl-p-aminophenol, 2-Aminomethyl-p-aminophenol und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-amino-phenyl)-diamino-1,3-propan-2-ol.



11. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten sind.
12. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 98/00986

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D243/08 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 008 079 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20 February 1980 see the whole document	1-12
P, A	WO 98 01434 A (HANS SCHWARZKOPF GMBH) 15 January 1998 see the whole document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 1998

Date of mailing of the international search report

18/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int Jonal Application No

PCT/EP 98/00986

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 8079 A	20-02-1980	DE 2834605 A	28-02-1980
		AT 372946 B	25-11-1983
		DK 299379 A	08-02-1980
		FI 792244 A,B,	08-02-1980
WO 9801434 A	15-01-1998	DE 19728335 A	08-01-1998



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07D243/08 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 008 079 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20. Februar 1980 siehe das ganze Dokument	1-12
P, A	WO 98 01434 A (HANS SCHWARZKOPF GMBH) 15. Januar 1998 siehe das ganze Dokument	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/06/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M







# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00986

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 8079 A	20-02-1980	DE 2834605 A	28-02-1980
		AT 372946 B	25-11-1983
		DK 299379 A	08-02-1980
		FI 792244 A,B,	08-02-1980
WO 9801434 A	15-01-1998	DE 19728335 A	08-01-1998



**This Page Blank (uspto)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**



**This Page Blank (uspto)**